

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-068892

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

(51)Int.Cl.

B01J 37/02

B01D 53/36

B01D 53/36

B01J 21/04

B01J 29/18

B01J 29/28

(21)Application number : 03-234861

(71)Applicant : MAZDA MOTOR CORP.

(22)Date of filing : 13.09.1991

(72)Inventor : TAKAMI AKIHIDE
ICHIKAWA TOMOJI
IWAKUNI HIDEJI

(54) PRODUCTION OF WASTE GAS CLEANING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To offer a producing method for a waste gas cleaning catalyst increasing supporting quantity of a catalytic component to a carrier.

CONSTITUTION: In the case where alumina having a high specific area value is supported by a carrier, inorg. binder for example, hydrated alumina, zeolite, etc., is included in a state of fine particulate to form slurry and wash coated. In this case, by high dispersing ability of an inorg. binder and by improving of calcining and solidifying ability based on reactivity at a low temp., needed quantity of γ -alumina can surely be supported by a carrier even when relatively small quantity of the inorg. binder is used as an inclusion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 6 8 8 9 2

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 3 月 2 3 日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 37/02	301	B 8516-4G		
B01D 53/36	102	D 9042-4D		
	104	A 9042-4D		
B01J 21/04		A 8017-4G		
29/18		A 6750-4G		
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平 3 - 2 3 4 8 6 1

(22) 出願日 平成 3 年 (1 9 9 1) 9 月 1 3 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 1 3 7

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号

(72) 発明者 高見 明秀

広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ
株式会社内

(72) 発明者 市川 智士

広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ
株式会社内

(72) 発明者 岩国 秀治

広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ
株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 弘 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 触媒成分の担体への担持量を高めた排気ガス浄化用触媒の製造方法を提供する。

【構成】 高い比表面積値を有するγ-アルミナを担体に担持させるに際し、例えば水和アルミナまたはゼオライト等の無機質バインダを微粉状態で介在させてスラリーとし、ウォッシュコートを行う。この場合、介在させる無機質バインダの高分散と低温反応性にもとづく焼成・固化性の向上により、比較的少量の無機質バインダの介在量でありながら所要量のγ-アルミナを担体に確実に担持させることを可能とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高い比表面積値を有する γ -アルミナに無機質バインダを添加して混合するとともに粉碎して微粉体を得、しかる後、この微粉体をスラリーとして担体にウォッシュコートすることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 2】 上記無機質バインダは、水和アルミナであることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 3】 高い比表面積値を有する γ -アルミナにゼオライトを混合して混合体を得、しかる後、この混合体をスラリーとして担体にウォッシュコートすることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、触媒成分の担持量を高めた排気ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エンジンに関しての燃料規制に対応するため、希薄燃料エンジン、いわゆるリーンバーンエンジンの実用化が図られている。同時にエンジンから排出されるガスの中で、 NO_x は人体および生態系に悪影響を及ぼすことから装置外へ排出されることが極力防止されなければならない。

【0003】 その排出防止対策にはいくつかの方法があるが、移動式エンジンの場合、エンジン後段に設置した触媒により NO_x を除去することが現実的である。しかし従来の三元触媒は、高酸素濃度下では NO_x 浄化機能がないことから NO_x を効果的に除去することはできなかった。

【0004】 NO_x を効果的に除去することができる触媒として、銅イオン交換ゼオライトまたは γ -アルミナが知られている。さらに、特開平 1-130735 号公報には、イオン交換により遷移金属を含有させたゼオライトを、バインダを介して担体にウォッシュコートして得られる触媒を NO_x の除去に使用する技術が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前述したような NO_x を除去するための触媒は、実験室レベルでは 90% を越える NO_x 浄化率を示すにも拘らず実際の移動式エンジンにおいては、(a) NO_x 除去が可能な温度（活性温度）が実車の排ガス温度条件と異なること、(b) 実験室での装備テスト時のガス組成と実車の排ガス組成とが若干異なること、(c) 実験室での装備テスト時のガス流速が実車の排ガス流速よりも低いこと、等に起因して NO_x 除去に優れた効果を奏し得ないという問題点があった。

【0006】 また、 NO_x 除去のための触媒の要素としてゼオライトを用いる場合には、実車の排ガスの温度は

エンジンの運転状況によっては 800~900℃ の高温に達することがあり、ゼオライトの耐熱性の面からその耐久性を保全するための対策が必要になるという問題点があった。

【0007】 また、耐熱性に富むという面から γ -アルミナを触媒として用いることが考えられている。この γ -アルミナは従来、前記三元触媒の担体として用いられてきた。一方、比表面積値を高めた γ -アルミナは、実車エンジン排ガス中に含まれる還元剤（HC：ヒドロカーボン）の共存下では優れた NO_x 浄化能を発現することから、 NO_x 浄化用の触媒として有用されている。

【0008】 しかし、このような高い比表面積値を有する γ -アルミナは、例えば水和アルミナのような無機質バインダと単に混合するのみで担体にウォッシュコートしたのでは、担体に確実に担持させることができない。必要強度を保つように担体に担持させようとするれば、 γ -アルミナの 40wt% 以上の無機質バインダを添加しなければならず、このような多量の無機質バインダの添加は γ -アルミナの NO_x 浄化の効率を低下させるという問題点があった。

【0009】 上記に鑑みて、本発明は、前述したように耐熱性に富むとともに、エンジンの空燃比がリーン状態の場合または水素エンジン等である場合の排ガス中の NO_x を除去する機能に優れた γ -アルミナを、担体に確実に担持させた排気ガス浄化用触媒の製造方法の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 前述したような目的を達成するため、請求項 1 乃至請求項 3 の発明は、優れた NO_x 浄化能を持つ高い比表面積値を有する γ -アルミナに無機質バインダを添加して担体に担持させるに際し、添加される無機質バインダが微粉状態とされ、乾燥固化が容易とされることにより、上記 γ -アルミナの NO_x 浄化能が害なわれることがない添加量であるにも拘らず、 γ -アルミナを担体に確実に担持させようとするものである。

【0011】 具体的に請求項 1 の発明の講じた解決手段は、高い比表面積値を有する γ -アルミナに無機質バインダを混合するとともに粉碎して微粉体を得、しかる後、この微粉体をスラリーとして担体にウォッシュコートすることにより、排気ガス浄化用触媒を得る構成となっている。

【0012】 また、請求項 2 の発明は γ -アルミナの担体への担持力を高めようとするためのものであって、具体的には、請求項 1 の構成に、無機質バインダは、水和アルミナである構成を付加するものである。

【0013】 また、具体的に請求項 3 の発明の講じた解決手段は、高い比表面積値を有する γ -アルミナにゼオライトを添加して混合して混合体を得、しかる後、この混合体をスラリーとして担体にウォッシュコートするこ

とにより排気ガス浄化用触媒を得る構成となっている。

【0014】

【作用】請求項1乃至3の構成により、空燃比がリーン状態とされる場合の NO_x の浄化に優れた特性を有する γ -アルミナの所要量が、バインダを介して担体に担持されている。しかも、振動等の外力にも十分な耐用性を示す確実なバインダの担持機能が発現されている。

【0015】請求項1の発明の構成により、無機質バインダは、 γ -アルミナに混合される状態で粉碎される場合に、 γ -アルミナ中に充分拡散され高分散の微粉体となる。したがって、この微粉体がスラリーとされ、担体の浸漬等により担体表面に付着し、いわゆるウォッシュコートされた後、焼成される場合には、無機質バインダは γ -アルミナの付着層内で均一な固化作用を示し、冷却後は、 γ -アルミナを担体に充分に固着させる。

【0016】請求項2の発明の構成により、無機質バインダとして水和アルミナが使用される場合には、粉碎された γ -アルミナ中に充分に分散される水和アルミナは微粉であり、しかも加熱により水和アルミナの結晶水が解離され水和アルミナがゲル状態からアルミナへ移行することにより固化し、この間の挙動により γ -アルミナは担体に均一に固着される。

【0017】その結果、固定床充分に行なわれ、 γ -アルミナに対する水和アルミナの混合量が比較的少量とされても、 γ -アルミナを担体に確実に担持させることができる。

【0018】また請求項3の発明の構成により、微粉のゼオライトは γ -アルミナに混合されスラリーとされ、担体の浸漬等により γ -アルミナとゼオライトとの混合体が担体表面に付着し、いわゆるウォッシュコートされるに際し、ゼオライトが電荷を有することとゼオライト自体が平均粒径 $2\mu\text{m}$ 程度とされていることにより、 γ -アルミナ粒子の表面にカプセル膜状に付着し、さらに γ -アルミナ粒子を互に集合させる挙動を示す。

【0019】この状態で焼成される場合には、ゼオライトの組成中の CaO および SiO_2 は低融点化合物を生成するとともに、その熔融・固化により前記 γ -アルミナ粒子を互に接合させ、冷却後は担体に充分接着した状態で γ -アルミナを固着させる。

【0020】その結果、前記ゼオライトは、 γ -アルミナに対する混合量が比較的少量とされても、 γ -アルミナを担体に確実に担持させることが可能となる。

【0021】

【実施例】次に本発明の実施例を具体的に説明する。

【0022】実施例1

$250\text{m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積値を有する γ -アル

ミナをゾルーゲル法により調製した。この γ -アルミナに、表1に示されるように5~20wt%の範囲にて無機質バインダとしての水和アルミナをそれぞれ付加し、かいらい機のような混合粉碎機を使用して γ -アルミナ中に水和アルミナが充分に分散混合され、且つ表1に示されるような各粒子径に微粉砕した。

【0023】次にこの微粉体を純水と合せ、スターラを用いて攪拌してスラリーとし、このスラリー中に、担体としての重量20gのコーディライト製ハニカムを浸漬し、ウォッシュコートすることにより前記ハニカムに担持させた。

【0024】水和アルミナをバインダとして γ -アルミナが担持された前記ハニカムを 200°C で乾燥し、次いで 500°C にて約1時間焼成した。この焼成体の重量を測定し、 γ -アルミナの担持量を計測した。

【0025】前述したような高い比表面積値を有する γ -アルミナとバインダとしての水和アルミナとの混合、粉碎における、高い比表面積値を有する γ -アルミナの粉末度および水和アルミナの混合量の、種々の場合に対応した各コーディライト製ハニカム20gに担持される γ -アルミナの各担持量を同じく表1に示す。

【0026】比較例1

ゾルーゲル法により調製された実施例1と同様の γ -アルミナを、得られた状態のまま純水と合せ充分に攪拌し、スラリーとした。しかる後、このスラリー中に重量20gのコーディライト製ハニカムを浸漬し、ウォッシュコートすることにより γ -アルミナを前記ハニカムに担持させた。

【0027】実施例1と同様に乾燥および焼成を行い、コーディライト製ハニカム20gに担持される γ -アルミナの担持量を同じく表1に示す。

【0028】比較例2

ゾルーゲル法により調製された実施例1と同様の γ -アルミナを粉碎することなく、これに5~20wt%の範囲にて水和アルミナを混合して純水と合せ、充分に攪拌してスラリーとした。しかる後、このスラリー中に重量20gのコーディライト製ハニカムを浸漬し、ウォッシュコートすることにより γ -アルミナを前記ハニカムに担持させた。

【0029】実施例1と同様に乾燥および焼成を行い、各コーディライト製ハニカム20gに担持される γ -アルミナの担持量を、水和アルミナの混合量に応じて同じく表1に示した。

【0030】

【表1】

水和アルミナ 混合量 (wt%)	20gのハニカムに担持されるγ-アルミナ量 (g)				
	実施例			比較例	
	100 μm	50~100 μm	50 μm 以下	未粉碎	未粉碎
0				0.1	
5	0.22	0.6	1.4		0.18
10	0.31	1.2	2.2		0.25
20	0.36	1.6	2.8		0.32

【0031】実施例1および比較例1乃至2を通じて見れば、NO_x 浄化に効果がある高い比表面積値を有するγ-アルミナを、例えばコーディライト製ハニカムのような担体に担持させるには、混合されるバインダが水和アルミナである場合はγ-アルミナがバインダと充分混合されているとともに、微粉化されていることによって実用的な浄化能が得られる触媒担持量（担体重量の約10%以上の担持量）が得られることが明らかである。

【0032】γ-アルミナとバインダとの混合、粉碎体は、前述したように充分混合された微粉体とされるためには、γ-アルミナに所要量のバインダを予め混合し、その後微粉碎することが前記目的を達し易い。

【0033】なお、γ-アルミナまたは所要量のバインダを別途微粉碎し、しかる後、混合することによっても前記目的を達することができることはいうまでもない。

【0034】バインダについては、この実施例で使用した水和アルミナ以外に、酸化セリウム、酸化チタンまたは酸化ジルコニウム等を使用しても、バインダ無添加の場合に比べて格段に担持力を向上させる効果が認められる。

【0035】実施例2

250 m²/g以上の高い比表面積値を有するγ-アルミナをゾル-ゲル法により調製した。このγ-アルミナは僅かに銅を含有させてあるが主としてγ-アルミナである。

【0036】このようなγ-アルミナを純水中に分散させた後、微粉のゼオライト（この実施例では品種名ZSM-5、シリカ/アルミナ比=30のものをを用いた。）を20wt%混合し、さらにスターラにより攪拌し、充分に混合されたスラリーを得た。このスラリー中に、担

表2

ゼオライト混合量 (wt%)	担体 (22g) に対する担持量 (g)			
	1回目	2回目	3回目	4回目
0	0.4	0.6	0.8	1.4
10	0.6	1.2	1.8	2.4

体としての重量22gのコーディライト製ハニカムを浸漬し、充分な時間の経過後引き揚げ、余分のスラリーを除去した後200℃で乾燥させた。

【0037】前記ハニカム重量に対して約10%のγ-アルミナとゼオライトとの混合体が担持されたことを確認した後、500℃にして約1時間焼成した。

【0038】このようにして得られたハニカム触媒を、実車模擬テスト装置を用いてNO_x浄化率を測定したところ、NO_x 浄化率は27~30%であった。なお、このテスト時の反応条件は、NO_x : 2000 ppm, H₂C : 6000 ppm, C₂H₆ : 8.0%, CO : 0.18%, CO₂ : 8.4%, H₂ : 650 ppm, SV : 25000 hr⁻¹ (N₂ : バランス) であった。

【0039】また、前記僅かに銅を含有するγ-アルミナを、ゼオライトを混合することなくスラリーとし、前記担体としてのハニカムに担持させたところ、1回の浸漬-乾燥工程で、表2に示されるように22gの担体重量に対して0.4gしか担持されなかった。以下、数回同じ作業を繰り返したが、実用的で触媒の特性評価に必要な担持量約2gに達することはできなかった。

【0040】そこで、バインダとしてゼオライトを10wt%混合してスラリーとし、同じく重量22gの担体としてのハニカムに担持させたところ、4回の浸漬-乾燥工程で表2に示されるように2gに達した。

【0041】表2に示される結果から、ゼオライトの混合がγ-アルミナの担体への担持に効果的であることがわかる。

【0042】

【表2】

【0043】次に、ゼオライトの混合量と担体に対する担持量との関連を調べたところ、表3に示されるように

ゼオライトの混合量が5wt%以上あれば所期の担持量の確保が可能であった。表3に示される各数値は、スラリーに浸漬し引き揚げて余分のスラリーを除去し200℃で乾燥後の時点、500℃にて一時間焼成後の時点および焼成後に振動等の外力を付与した後の時点の担体22gに対するγ-アルミナとゼオライトとの混合体の各担持量である。

【0044】表3に示される結果によれば、ゼオライト混合量が増加するにしたがって担持量が増大するが、ゼ

オライト混合量が50wt%を超えるとNOx浄化率が低下する傾向が認められた。このことはゼオライトが過剰の状態になるとゼオライト微粉末がγ-アルミナ粒子内に入り、ガスのγ-アルミナ粒子内への拡散を阻害することと、NOx浄化機能に寄与する実効材料の担体への担持量が相対的に低下することとによって考えられる。

【0045】

【表3】

	ゼオライト混合量 (wt%) に対する担持量 (g)				
	0	5wt%	1.5wt%	50wt%	75wt%
乾燥化 (g)	0.8	2.3	2.6	3.2	3.8
焼成後 (g)	0.8	2.2	2.4	3.1	3.4
衝撃後 (g)	0.4	1.8	2.3	3.0	3.4

【0046】また、担体に担持される担持量は、実車模擬テスト装置によるNOx浄化率評価後に再測定したところ、耐衝撃性の少ないものは担持量の減少が認められ、通過する排ガスにより担持触媒が一部吹き飛ばされていることがわかった。

【0047】さらに、γ-アルミナにバインダとして混合されるゼオライトについて、その特性が担体に対する担持量に及ぼす影響について調べ、その結果を表4に示

す。この場合のゼオライト混合量はγ-アルミナに対して10wt%としたもので、表4に示される結果によれば、金属による修飾の有無またはゼオライト組成中のシリカとアルミナとの比率等の各種特性は、ゼオライトをバインダとしてγ-アルミナを担体に担持させる時の担持量に余り影響を与えない。

【0048】

【表4】

ゼオライト		担持量 (g)
品種	シリカ/アルミナ比	
ZSM-5	30	2.4
	70	2.2
	200	2.2
モルデナイト	30	2.5
Co-ZSM-5	30	2.0

【0049】以上、実施例1からはγ-アルミナを担体に担持させるに際して、γ-アルミナを微粉とするとともに、微粉の水和アルミナを混合することが、また、実施例2からはγ-アルミナを担体に担持させるに際して、γ-アルミナにゼオライトを混合することが、所期のNOx浄化率を得るのに好ましい担持量とするのに有効な手段であることが明らかである。

【0050】このことから、γ-アルミナを担体に担持させるに際し、バインダとして水和アルミナとゼオライトとを併用することは、確実な担持機能をもたらす手段として評価できる。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1の発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法によると、γ-アルミナに混合される無機質バインダが微粉体とされること

により、無機質バインダの焼結性が高められ、優れたNOxの浄化特性を有する高い比表面積値に調整されたγ-アルミナの、担体への担持を良好にすることができる。また、請求項2の発明によると、無機質バインダとして水和アルミナを用いたため、水和アルミナが低融点物で且つ微粉とされていることにより焼結性が高められ、無機質バインダの使用量が比較的少量でありながら、γ-アルミナを担体に対し安定な状態で担持させることができる。

【0052】請求項3の発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法によると、無機質バインダとして用いられるゼオライトが微粉であること、並びに低融点化合物を生成することにより焼結性が高められ、優れたNOxの浄化特性を有する高い比表面積値に調整されたγ-アルミナの、担体への担持を容易に達成することが可能であ

る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

29/28

A 6750-4G